

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10294112 A

(43) Date of publication of application: 04.11.98

(51) Int. Cl

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21) Application number: 10046299

(22) Date of filing: 12.02.98

(30) Priority: 24.02.97 JP 09 55589

(71) Applicant: HITACHI METALS LTD HITACHI
MAXELL LTD

(72) Inventor: NAKAJIMA MOTOE
TANAKA MUNEYUKI
KAWAKAMI AKIRA
SHINODA NAOKI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate a problem in safety such as firing, and enhance discharge capacity per the volume by arranging a lithium oxide composed of LiCoO_2 in a positive electrode, and specifying the composition of a negative electrode material arranged in a negative electrode of a lithium secondary battery constituted by filling a nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: A material having the composition shown by $\text{M}_{100-x} \text{Si}_x$ ($x \leq 50$ a t%) is used as a negative electrode

material of a lithium secondary battery. In this case, M is composed of at least one kind of element selected from Ni, Fe, Co and Mn. When a quantity of Si exceeds 50 a t%, a crystal of Si easily deposits. Since it is difficult to be industrially manufactured when the quantity of Si becomes 90 a t% or more, the quantity of Si is preferably set to a range of 55 to 85 a t%. Since the area in which Li and Si contact with each other can also be expanded by forming metallic silicide as a fine crystal, chemical reaction can be efficiently made to progress.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-294112

(43)公開日 平成10年(1998)11月4日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 4/58

4/02

10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

4/02

10/40

D

C

Z

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全10頁)

(21)出願番号

特願平10-46299

(22)出願日

平成10年(1998)2月12日

(31)優先権主張番号

特願平9-55589

(32)優先日

平9(1997)2月24日

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(71)出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 中嶋 源衛

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72)発明者 田中 宗幸

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内

(74)代理人 弁理士 森田 寛

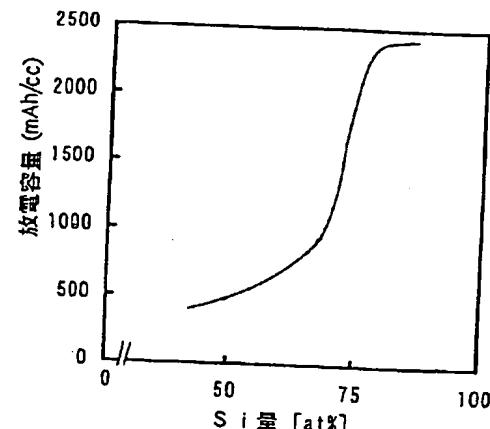
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 放電容量の大きな負極材を持った、リチウム二次電池を提供すること。

【解決手段】 従来の黒鉛から成る負極材に代えて溶湯急冷した金属珪化物を負極材として適用すると、充放電容量を大幅に改善することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極との間に多孔質のセパレータを備え、前記正極にはリチウム酸化物を配し、非水電解質を充填してなるリチウム二次電池において、前記負極に配する負極材はM_{100-x}Si_x (x ≥ 50at%) で表せる組成であり、MがNi, Fe, Co, Mnから選ばれた少なくとも1種の元素からなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 請求項1において、前記負極材は55 < x < 85at%であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 正極と負極との間に多孔質のセパレータを備え、前記正極にはリチウム酸化物を配し、非水電解質を充填してなるリチウム二次電池において、前記負極に配する負極材はM_{100-x-y}BySi_x (x ≥ 50at%, 0 < y < 10at%) で表される組成を有し、MがNi, Fe, Co, Mnから選ばれた少なくとも1種の元素であり、またBがSn, V, Cu, Ag, Alから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項4】 請求項3において、前記負極材はBのうち少なくともSnもしくはVを3~8at%含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかにおいて、前記負極材は全体が結晶質であるかもしくは一部分に非晶質を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項6】 請求項5において、前記負極材の結晶質は樹枝状Si結晶を持つことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項7】 請求項4~6のいずれかにおいて、前記負極材にはBの一部が析出していることを特徴とするリチウム二次電池。

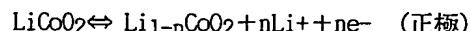
【発明の詳細な説明】

【0001】

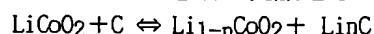
【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池に関するものであり、特に高容量化に最適な負極材に係わる。

【0002】

【従来の技術】 半導体の技術の急速な進歩に伴い、近年の電子機器、特にパーソナルコンピュータ、携帯電話、*



従って、正極と負極を合わせた電池全体の充放電時の反応式



となる。

【0006】 式(1)から(3)の化学反応過程をリチウムイオンの動きで説明すると、次のようにある。即ち、充電時には正極のLiCoO₂中のリチウムはイオンとなって電解質中に移動し、電解質中のリチウムイオンは負極のカーボンに吸蔵され、リチウムイオンの状態で蓄積される。放電時は逆の反応を起こせるものであり、負

* A V機器などの小形、軽量、多機能化が進み、同時に利便性が大幅に向上してきた。これらに使用される二次電池にも高エネルギー密度、長寿命、軽量化などの要求が強まっている。従来、民生用小型二次電池はニッケルーカドミウム電池が主に使用されてきたが、90年代になってニッケルーウォーターソーラー電池が本格的に商品化され、さらにリチウム二次電池が二次電池市場に参入するなど目覚ましい技術の革新がなされている。

【0003】 さて、リチウム電池の特徴をまとめると、10 エネルギー密度が従来の電池に比べて大きい。自己放電が少ない。動作可能な温度範囲が-20 ~ +45 °Cと広い。メモリー効果がない。等である。このような長所を有するため、二次電池市場において現状はニッケルーカドミウム電池やニッケルーウォーターソーラー電池が主流であるが、近い将来リチウム二次電池が取って代わることが予想されている。

【0004】 現在市販されているリチウム二次電池の正極材には、高い放電電圧が得られるコバルト酸リチウム(LiCoO₂)が、またその負極材にはカーボンが用いられている。電極材は粉末状にされ、導電性バインダーと混ぜた状態で集電体に塗布され電極を形成する。正極の集電体にはアルミニウム箔、負極の集電体には銅箔が用いられている。正極と負極とを電池内部で絶縁するセパレーターにはポリエチレン等の多孔質膜が用いられる。実際の電池では、正極、セパレーター、負極の順で重ね合せてロール状に巻いた状態で円筒管内に収納される。さらに、円筒管内には支持電解質(LiClO₄, LiPF₆, LiBF₄等)を溶かした非水系の有機電解液が満たされる。

【0005】 このように構成されたリチウム二次電池30 は、正極材LiCoO₂中のリチウムの一部が有機電解液中にイオンとして放出され、これに伴って有機電解液中に溶解した支持電解質(LiClO₄, LiPF₆, LiBF₄等)のリチウムイオンが、負極材のカーボンの層間に吸蔵されることによって、充電動作が行われる。一方、放電時には負極に吸蔵されたリチウムイオンが放出されることになり、その際発生した電子が外部回路に流れ電気エネルギーを出すことになる。以上述べた反応を下式に示す。式中の矢印の向きは充電時には右方向に、放電時には逆に左方向に化学反応が進行することを示す。

(1)

(2)

※応式は

(3)

極材のカーボン中のリチウムイオンが電解質中に移動し、電解質中のリチウムイオンは正極材中に吸蔵されてLiCoO₂となる。このように、正極および負極の活性物質がリチウムイオンを放出あるいは吸蔵放出して充放電を行うため、正極および負極に用いられる材料はこの化学反応が効率よく行われる材質を具備している必要がある。

【発明が解決しようとする課題】現在、リチウム二次電池の負極にはカーボン電極が最も多く使用されている。負極にカーボンが用いられると急速に充放電した場合、電解質中のリチウムイオンがカーボンの表面までも金属リチウムとして樹枝状に析出し、内部短絡を生じて容量の低下につながる虞がある。また、リチウム電池はエネルギー密度が他の二次電池に較べ高いため、特に発火等の安全性に問題のある材料は使用することを控える必要がある。このため、可燃性のカーボンに代わる材料が求められている。さらに、体積当たりの放電容量は密度が高いほど有利であるが、カーボンは密度2.2g/mlと金属材料に比して数倍程度低いため、高放電容量を得ることが困難であった。

【0008】一方、負極材としてのカーボンは充電時にリチウムイオンを結晶の層間に格納するため、充電能力はリチウム収容量に左右されることになるが、カーボンではその収容量に限界がある。カーボン系負極にリチウムを最大収容した場合、負極はLiC₆になる。この時の重量当たりの容量は、370mAh/gと比較的大きいものであるが、これらカーボン材料の密度は2.2g/ml程度と小さく、体積当たりの容量では700mAh/ml程度が限界であった。このため、規格化された2次電池の容量を向上させるには、700mA·h/ml以上の能力を持つ負極材の開発が必要である。

【0009】そこで、特開平7-240201号公報に開示されているように、合金材を負極材に適用しようとする提案がある。そこには、遷移元素からなる非鉄金属の珪化物、例えばCoSi₂₋₃、Mn₂Si、Mo₃Si、NiSi、WSi₂等の適用が開示されている。また、1995年の電池討論会において、「ZnS型・CaF₂型構造金属間化合物のリチウム二次電池電極特性」の中でNiSi₂の金属間化合物による放電特性の改良に関する発表があった。

【0010】この論文には、NiSi₂の金属間化合物を負極材に使ったことが書かれているが、工業上冶金的なプロセスでNiSi₂の溶湯から金属間化合物を容易に作製できない。Ni-Coの二元状態図から明らかのように、Niに66.7at% Siを含有する位置には、 α NiSi₂の金属間化合物があるが、NiSi₂の溶湯を冷却していくと1100°Cよりも少し高い温度でSiが析出してそれが成長する。溶湯が966°Cの共晶点まで冷却されるNiSiとNiSi₂とが生成する。しかしながら、NiSi₂金属間化合物はほんのわずかである。このようにNiSi₂は溶湯から金属間化合物を容易に作製できないため、工業上の利用価値が低いものであった。

【0011】本発明は、負極材として放電容量の大きな金属珪化物を有するリチウム二次電池を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、負極材として金属との珪化物を用いることにより従来の技術課題を解

決する過程において想到したものである。即ち、Ni、Fe、CoおよびMnの珪化物は結晶質かもしくは一部に非晶質を含むことによって、著しい充放電容量の改善が得られることを見出したことによる。さらに、Sn、V等の金属を一部析出させることにより、一層の改善が得られるものである。本発明に係る負極材は、前述したように金属間珪化物であるが、その組成はM_{100-x}Si_x(x≥50at%)であり、MはNi、Fe、Co、Mnから選ばれた少なくとも1種の元素からなるものである。シリコンの量が50at%を超えると、シリコンの結晶を析出しやすくなる。また、90at%以上になると、工業的に製造することが難しくなるため、55~85at%の範囲が好ましい。

【0013】さらに、上に述べた負極材に添加物を加えたM_{100-x-y}BySi_x(x≥50at%, 0<y<10at%)の一般式で示される負極材は、放電容量を改善できる。この式において、MがNi、Fe、Co、Mnから選ばれた少なくとも1種の元素であると共に、BがSn、V、Cu、Ag、Alから選ばれた少なくとも1種を含む珪化物である。Bで表される元素Sn、V、Cu、Ag、Alは放電容量を高める効果を持つ。その限度は10at%である。特に、SnとVは他の添加元素よりも放電容量を高めるが、その好ましい範囲は3~8at%である。Bと表した元素は、シリコンとリチウムイオンとの充電時の合金化作用と放電時の分解作用を促進する働きをしている。特に、SnとVは樹枝状のシリコン結晶と金属珪化物との間に析出して、他の元素より放電容量を高める効果を持つ。

【0014】上の金属珪化物を微細な結晶にすることによって、リチウムとシリコンとが接触する面積を広げることが出来るため、化学反応を効率よく進行させることが可能となる。これは充放電の改善に寄与すると共に、高容量化にもつながるものである。微細なシリコン結晶を得るには、例えば溶湯急冷の方法等がある。金属珪化物を作製する場合、一般的な溶解法で作ると冷却過程で結晶が成長する時間が十分あるため、シリコンの結晶は大きくなってしまう。しかし、溶湯急冷法では製造条件によっては微結晶と非晶質の混在したものが得られる。全てが微結晶である必要はなく、本発明の効果を奏することができる程度に微結晶を有すればよい。

【0015】さらに、シリコン結晶を樹枝状にすることによりリチウムとの接触面積を拡大する効果が得られ、充放電容量を高めることができる。従来材であるカーボン材料を負極にした場合に比べ、同じ大きさの電池でも充放電容量のより大きなリチウム二次電池を提供することができる。シリコンに添加するNi、Fe、Co、Mnはシリコンと非晶質合金を形成し、微細な樹枝状シリコン結晶を保持するマトリックスであると同時に、シリコン原子と電子の授受を行うための電極としての作用がある。以下、本発明の具体的な実施例について詳細に説明することにする。

【0016】

【発明の実施の形態】まず試料の作製方法を以下説明する。組成金属を所定のモル比に秤量し、大気中で高周波溶解しする。この溶湯を単ロール法（周速30m/sの銅製ロール上に注湯し、 10^4 K/sec 以上の早さで急冷する方法）によって試料用薄片を作製した。急冷方法には各種あり、水槽に投入する方法での冷却速度は 10^2 K/sec 程度、窒素ガスや水と溶解した金属材料を噴霧するアトマイズ法等では $10^4\text{--}5\text{ K/sec}$ 程度とされているが、本発明の微細な Si 結晶を得るには水槽に投入する急冷方法ではシリコンの結晶が成長してしまい、冷却速度が不十分である。従って、アトマイズ法、単ロール法等での冷却が適しているが、微細な結晶が得られる方法ならば、本発明の効果は充分得られるものである。

【0017】単ロール法で得られた薄片はディスクミルで荒粉碎し、目開き $100\text{ }\mu\text{m}$ の篩いを通過させ、ジェットミルによる微粉碎の工程を通し、粉碎粒径を一定にした後負極材料とした。粒径があまり大きすぎると、リチウムイオンとの接触表面積を所定値以上取ることができないこと、また負極形成工程で導電性バインダの充填率を考慮して、粉碎粉の平均粒径は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下が望ましい。しかし、あまり粒径を小さくすると、多量のバインダが必要になり電極部の抵抗が高くなるため、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度が適当である。この粉碎粉に導電剤として黒鉛 (KS-15) を 21wt%、またバインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) 7wt%を混ぜて導電性バインダとした。ポリフッ化ビニリデン 7wt%は圧着する際の作業性を考慮したものである。試料粉と導電性バインダを混練して圧着（プレス圧： 1t/cm^2 ）し試験極を作製した。

【0018】充放電試験装置は図1に示すように、定電流電源により充電・放電が可能な装置、電解液槽、試験極、参照極（リチウムフォイル）、正極（リチウムフォイル）等から構成される。この充放電試験装置は負極の特性試験用のため、正極3はリチウムを用い、試験極1を取り替えながら充放電特性を測定することにした。電解液12にはエチレンカーボネート (EC) とメチルエチ

ルカーボネート (MEC) を 1:2 で混合した有機溶媒の中に LiPF₆ を 1モル/リッター溶解したものを使用した。スイッチ7を充電側に倒し、試験極1の電流密度 0.5mA/cm^2 になるように電源23を制御し、対向する参照極2の電位が 10mV に低下するまで充電を行った。放電容量の測定にはスイッチ7を切り換えて、試験極1の電位が参照極2に対し 0.8V に上昇するまで放電させ、電流と時間から電気量をまず求めたものである。その電気量を試料重量で割った値を放電容量として算出したものである。

【0019】上に述べた作成方法にしたがって、負極材とする $M_{100-x}Si_x$ (x : at %) を作製し、それを用いて放電容量を測定した。その結果を図2に、金属間珪化合物のシリコン量と放電容量との関係として示す。図示するようにシリコンが 50at% 以上になれば、急激に放電容量を増加でき 85at% 付近から飽和する傾向をもつ。シリコンを 50at% 以上含むことにより $500\text{mA}\cdot\text{h/cc}$ を超える特性が得られ、70at% 以上になると従来のカーボンに比べて大幅に放電容量を改善できることが図2からわかる。

【0020】次に、 $M_{100-x}Si_x$ および $M_{100-x-y}B_ySi_x$ で、 x, y を種々に変えたものについて負極材を作製し、それを用いて放電容量を求めた。ここで $M=Ni$ とし、 $x=56\text{ at\%}, 67, 71, 73, 85$ とした組成の負極材を各々実施例1、2、3、4、5 とし、 $x=45\text{ at\%}$ の組成のものを比較例1とした。Mとして、NiとMnを含有するものを、実施例6とした。添加元素Bを含むものについては、 $x=71\text{ at\%}, y=5\text{ at\%}$ の $Ni_{24}B_5Si_{71}$ でBをCu, Sn, V, Ag, Al としたものを各々実施例7～11とした。また、現行材との比較のため、試験極1をカーボンで作製して同じ方法で評価しそれを比較例2とした。実施例2と同じ組成のものであるが、溶湯を $1400\text{ }^\circ\text{C}$ から常温まで徐冷して得た合金を比較例3とした。これらの評価結果をまとめて表1に示す。

【0021】

【表1】

| 実施例 | 組成 (at比) | 放電容量 | 比重 | 放電容量 |
|--------|---|----------|--------|-----------|
| | | (mA-h/g) | (g/ml) | (mA-h/ml) |
| 実施例 1 | Ni ₄₄ Si ₅₆ | 146 | 5 | 730 |
| 実施例 2 | Ni ₃₃ Si ₆₇ | 190 | 4.8 | 900 |
| 実施例 3 | Ni ₂₉ Si ₇₁ | 310 | 4.2 | 1300 |
| 実施例 4 | Ni ₂₇ Si ₇₃ | 440 | 4 | 1760 |
| 実施例 5 | Ni ₁₅ Si ₈₅ | 672 | 3.6 | 2420 |
| 実施例 6 | Ni ₂₄ Mn ₅ Si ₇₁ | 291 | 3.6 | 1047 |
| 実施例 7 | Ni ₂₄ Cu ₅ Si ₇₁ | 359 | 3.6 | 1290 |
| 実施例 8 | Ni ₂₄ Sn ₅ Si ₇₁ | 550 | 3.6 | 1980 |
| 実施例 9 | Ni ₂₄ V ₅ Si ₇₁ | 371 | 3.6 | 1335 |
| 実施例 10 | Ni ₂₄ Ag ₅ Si ₇₁ | 228 | 3.6 | 820 |
| 実施例 11 | Ni ₂₄ Al ₅ Si ₇₁ | 239 | 3.6 | 860 |
| 比較例 1 | Ni ₅₅ Si ₄₅ | 10 | 6 | 60 |
| 比較例 2 | カーボン | 350 | 2.2 | 770 |
| 比較例 3 | Ni ₃₃ Si ₆₇ 徐冷 | 25 | 5.0 | 125 |

| 実施例 | 組成 (at比) | 放電容量 | 比重 | 放電容量 |
|--------|---|----------|--------|-----------|
| | | (mA·h/g) | (g/ml) | (mA·h/ml) |
| 実施例 1 | Ni ₄₄ Si ₅₆ | 146 | 5 | 730 |
| 実施例 2 | Ni ₃₃ Si ₆₇ | 190 | 4.8 | 900 |
| 実施例 3 | Ni ₂₉ Si ₇₁ | 310 | 4.2 | 1300 |
| 実施例 4 | Ni ₂₇ Si ₇₃ | 440 | 4 | 1760 |
| 実施例 5 | Ni ₁₅ Si ₈₅ | 672 | 3.6 | 2420 |
| 実施例 6 | Ni ₂₄ Mn ₅ Si ₇₁ | 291 | 3.6 | 1047 |
| 実施例 7 | Ni ₂₄ Cu ₅ Si ₇₁ | 359 | 3.6 | 1290 |
| 実施例 8 | Ni ₂₄ Sn ₅ Si ₇₁ | 550 | 3.6 | 1980 |
| 実施例 9 | Ni ₂₄ V ₅ Si ₇₁ | 371 | 3.6 | 1335 |
| 実施例 10 | Ni ₂₄ Ag ₅ Si ₇₁ | 228 | 3.6 | 820 |
| 実施例 11 | Ni ₂₄ Al ₅ Si ₇₁ | 239 | 3.6 | 860 |
| 比較例 1 | Ni ₅₅ Si ₄₅ | 10 | 6 | 60 |
| 比較例 2 | カーボン | 350 | 2.2 | 770 |
| 比較例 3 | Ni ₃₃ Si ₆₇ 徐冷 | 25 | 5.0 | 125 |

【0022】表1からわかるように、実施例として示したNi (Mn) 100-x Si_x およびNi 100-x-y By Si_x はいずれも従来材(比較例)と比較して極めて大きな放電容量を持つ。Ni 100-x Si_x で、xが50以上になり、それから増えるに従い、放電容量が増している。添加元素Bとして、Sn, Vを添加したものは、添加していないものに比較して大きな放電容量を持つ。

【0023】比較例3に示すものは、実施例2と同じ組成であるが、溶湯を1400°Cから常温まで徐冷して合金を得たものである。この合金を負極材として放電容量を測定したものは125mA·h/mlと本発明のものに比して極めて小さな放電容量しか示さなかった。この実施例2の合金のX線回折パターンを図3に、その合金を50倍で見た顕微鏡組織写真を図4に、また比較例3のX線回折パターンを図5に、その合金を50倍で見た顕微鏡組織写真を図6に示す。実施例2のものではシリコンのピークのみが明確に出ており、比較例3のものはシリコンのピークとNiSiのピークとが明確に出ており、それ以外にNi₂Si₂のピークらしきものが出ており、比較例3でシリコンのピークが強く出ているのは、その顕微鏡組織写真(図6参照)にあるように大きなシリコン結晶が析出していることに対応する。実施例2のように微細なシリコン結晶の析出しているものは、

放電容量が大である。

【0024】次に、Snの添加効果を見るために、表1の実施例3にあるNi₂₉Si₇₁の組成を基にしてSnを10at%まで添加した場合の放電容量を求めた。その結果を図7に示す。これから明らかなように、Snが3~8at%の範囲で、Snを添加しない場合に比べて大幅に改善される。特に、5at%付近で最大値を示す。以上、Snの場合について言及したが、Vもまた同様の効果を示すものである。

【0025】図8は実施例8の顕微鏡組織写真である。この顕微鏡組織写真において、樹枝状のシリコン結晶の隙間に白色の小さい点がSnの析出であり、金属珪化物にほぼ一様に分布していることを示している。微細な樹枝状シリコン結晶が存在するとともに、このようにSnが析出している合金を負極材として用いると極めて容量の大きくなりチウム電池が得られる。微細な樹枝状シリコン結晶はリチウムイオンと合金を作り、可逆的にリチウムイオンを吸収放出するものと推定される。顕微鏡観察によると、容量の大きな実施例程、急冷プロセスで生じた微細な樹枝状シリコン結晶の占める割合が高いことがわかった。

【0026】上記の実施例では、いずれもMとしてNiを用いているものであるが、実施例6に示すようにその

一部分をMnで置換してもよい。また、Niに代えてFe, Co, Mnの一種あるいはそれ以上を組み合せて使用することができる。

【0027】

【発明の効果】本発明によって従来から負極に使用されているカーボンに比べて、大幅に充放電容量を改善できる上に、可燃性でない金属との間で形成した珪化物を使用するため、安全性と信頼性を向上できる。

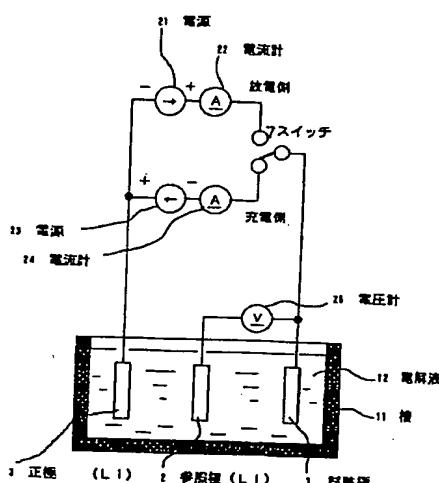
【図面の簡単な説明】

【図1】充放電試験装置の概略構成図である。

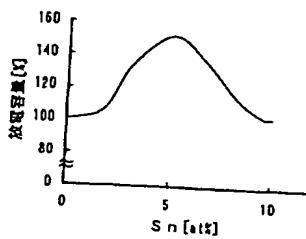
【図2】本発明に用いている負極材でSn量を変えた場合の放電容量特性を示すグラフである。

【図3】本発明に用いた実施例2の負極材（急冷したNi₃₃Si₆₇合金）のX線回折図である。

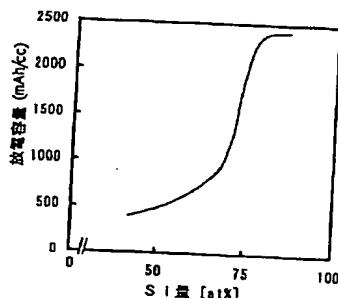
【図1】



【図7】



【図2】



【図4】本発明に用いた実施例2の負極材（急冷したNi₃₃Si₆₇合金）の顕微鏡組織写真である。

【図5】比較例3の負極材（徐冷したNi₃₃Si₆₇合金）のX線回折図である。

【図6】比較例3の負極材（徐冷したNi₃₃Si₆₇合金）の顕微鏡組織写真である。

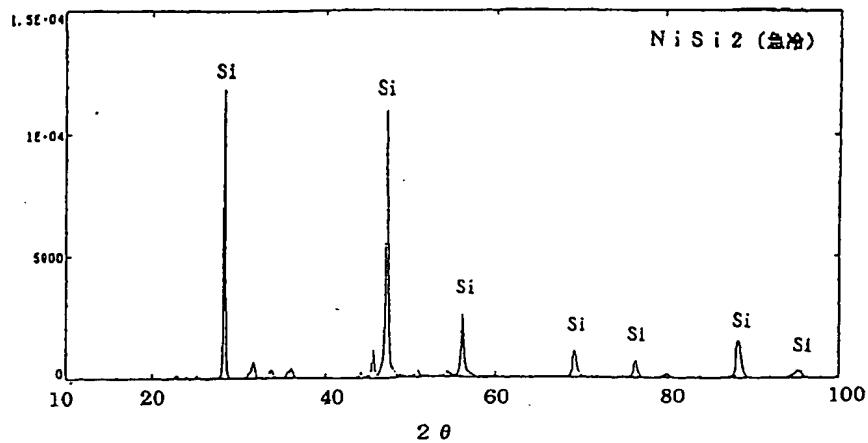
【図7】本発明に用いている負極材にSnの添加量を増加させた場合の放電容量特性を示すグラフである。

【図8】本発明に用いた実施例8（急冷したNi₂₄Sn₅Si₇₁合金）の負極材の顕微鏡組織写真である。

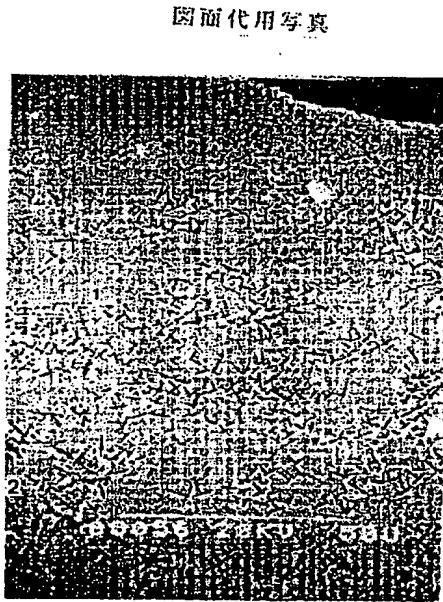
【符号の説明】

1 試験極、2 参照極（Li）、3 正極、11 槽、12 電解液、21 電源、22 放電用電流計、23 電源、24 充電用電流計

【図3】



【図4】

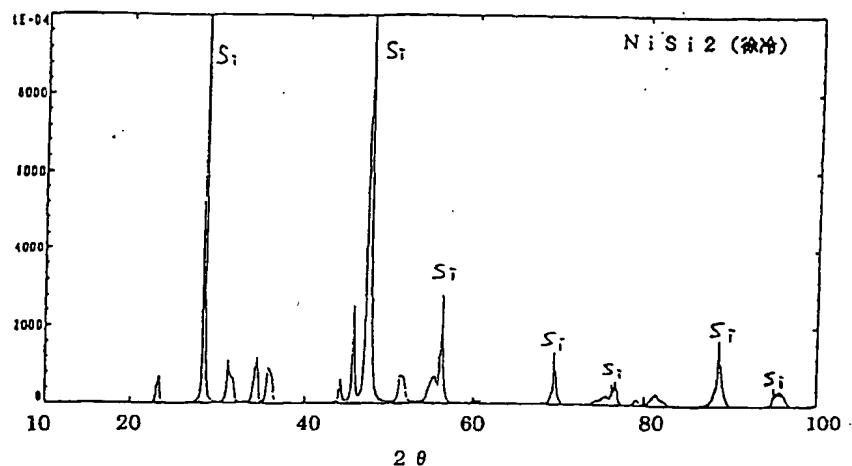


【図6】



BEST AVAILABLE COPY

【図5】



【図8】

顕微鏡写真



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 川上 章
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 篠田 直樹
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内